

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-319595

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08L101/06
C09D 5/00
C09D201/06
H01L 21/027

(21)Application number : 09-130131

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 20.05.1997

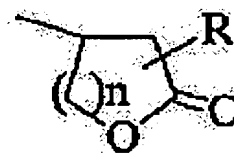
(72)Inventor : NOZAKI KOJI
YANO EI

(54) RESIST COMPOSITION AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to response to exposure light in the deep ultraviolet wavelength region typified by Krypton or Argon fluoride excimer laser beams and the like by incorporating an alkali-insoluble polymer made from a monomer having on the side chain a carboxylic group combined with a protective group having a specified polymer group, and solubilized in a basic solution, when this protective group is released from this side chain.

SOLUTION: The base polymer of this resist composition has the carboxylic group combined with the protective polymer group on the side chain in each monomer unit and it is insoluble in an aqueous basic solution, but when this protective polymer group is released from the side chain, the base polymer is made soluble in an aqueous basic solution. This protective polymer group is represented by the formula in which R is an H atom or a monovalent hydrocarbon group and it is linked to the site except the 3-position; and (n) is 1, 2, 3, or 4. When this resist film comprising this resist composition and a photo-acid-generator is exposed to the deep ultraviolet rays, an acid is produced in the exposed area and the protective polymer group of the carboxylic group is released to enhance sensitivity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

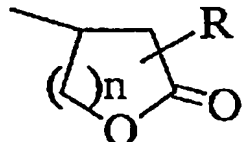
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has a protective group content carboxyl group in the side chain of a monomeric unit, it is insoluble in a basic water solution, when the protective group of said carboxyl group is desorbed from a side chain, it becomes meltable in a basic water solution, and the protective group of said carboxyl group is [Formula 1].



... (1)

It is a resist constituent containing the polymer which is (R expresses hydrogen or a univalent hydrocarbon group, n is the integer of 1-4, and the joint location of R is a location except the location of the 3rd place which is carrying out the ester bond).

[Claim 2] The resist constituent according to claim 1 whose R of said protective group is one radical chosen from the group which consists of an alkyl group, an alkoxyl group, and an alkoxyl carbonyl group.

[Claim 3] The resist constituent according to claim 1 whose n R of said protective group is hydrogen and is 1.

[Claim 4] The resist constituent according to claim 1 to 3 which is one monomeric unit chosen from the group which a polymerization partner's monomeric unit in said polymer becomes from an acrylate system monomeric unit, a methacrylate system monomeric unit, a vinyl phenol system monomeric unit, N-permutation maleimide system monomeric unit, and a styrene system monomeric unit.

[Claim 5] The resist constituent according to claim 1 to 3 whose monomeric unit of a polymerization partner in said polymer is a monomeric unit which has an ester group containing a polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part.

[Claim 6] The resist constituent according to claim 5 with which said polycyclic nature alicyclic hydrocarbon part contains an adamantyl radical or a norbornyl group.

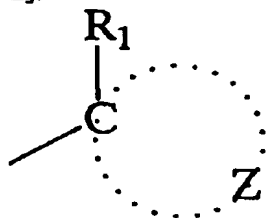
[Claim 7] Furthermore, ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-ethoxy propionate, and the resist constituent containing at least one solvent chosen from the group which consists of propylene glycol methyl ether acetate according to claim 1 to 6.

[Claim 8] Furthermore, butyl acetate, gamma-butyrolactone, and the resist constituent according to claim 7 that contains at least one solvent chosen from the group which consists of propylene glycol methyl ether as auxiliary solvents.

[Claim 9] Furthermore, claims 1-8 containing the photo-oxide generating agent which will generate an acid if light is absorbed and it decomposes are the resist constituents of a publication either.

[Claim 10] The resist constituent according to claim 1 to 9 whose absorbance to light with a wavelength [of deep ultra-violet range] of 180-300nm is 1.6 or less.

[Claim 11] It has a carboxyl group containing other protective groups from which a polymerization partner's monomeric unit in said polymer can be desorbed according to an operation of the acid generated by said photo-oxide generating agent in the side chain of the monomeric unit, and these other protective groups are [Formula 2].



... (2)

It is the resist constituent according to claim 9 or 10 which is (R1 expresses the substitution product of the

alkyl group of the straight chain containing 1–4 carbon atoms, or branched chain, or this alkyl group, and Z expresses the group which constitutes an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom which R1 combined).

[Claim 12] The formation approach of a resist pattern including the process which applies one resist constituent of claims 9–11 on a processed substrate, and forms the resist film, the process which exposes said resist film alternatively with the light which can carry out induction of the decomposition of said photo-oxide generating agent, and the process which develops the resist film after exposure in a basic water solution.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of the resist constituent and resist pattern suitable for exposure by the light of especially short wavelength, such as excimer laser, about the formation approach of a resist constituent and a resist pattern.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high integration of semiconductor integrated circuit equipment progresses, and the minimum line width of a circuit pattern has reached the field of a subhalf micron. For this reason, it is pressing need to establish ultra-fine processing technology, and in the lithography field, in order to meet that demand, development of the technique which short-wavelength-izes exposure light to deep ultra-violet range to a far-ultraviolet field pan prospers. With short-wavelength-izing of exposure light, there is little light absorption in such short wavelength, it is high sensitivity and development of a resist ingredient with high dry etching resistance serves as pressing need.

[0003] The photolithography technique using krypton (KrF) excimer laser with a wavelength of 248nm as a new exposure technique in current and semi-conductor manufacture is studied briskly. As a resist ingredient with the high sensitivity and high resolution which can respond to KrF excimer laser The resist constituent using the concept called a chemistry magnification mold is proposed. J.M.J.Frenche et al., Proc.Microcircuit Eng., and 260 (1982) -- [for example,] H. -- Ito ** -- Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology and 86 (1983) -- H. -- Ito ** -- "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, and T.Davidson Editing, ACS, 11 (1984), and U.S. Pat. No. 4,491,628.

[0004] The fundamental concept of the above-mentioned resist constituent makes catalytic reaction cause in the resist film, raises an apparent quantum yield, and is based on attaining high sensitivity-ization.

[0005] Light explains to a t-butoxy KARUBONIRUPORI vinyl phenol (t-BOCPVP) taking the case of the chemistry magnification mold resist constituent which added the photo-oxide generating agent (PAG) which has the operation which generates an acid. In the exposure section of a resist, with heating after exposure, and the so-called postexposure baking (PEB), a t-BOC radical ***** and it becomes isobutene and a carbon dioxide. Moreover, the proton acid produced at the time of desorption of a t-BOC radical serves as a catalyst, the above-mentioned deprotection reaction advances continuously, and the polarity of the exposure section changes a lot. By choosing the suitable developer which can respond to a big change of the polarity of the exposure section, a resist pattern can be formed easily.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Research of the photolithography technique which used argon fluoride (ArF) excimer laser with wavelength shorter than KrF excimer laser (wavelength of 193nm) for implementation of an integrated circuit device with a degree of integration high recent years more also prospers. By conventional phenol system resin, since absorption of this wavelength region is strong, to improve from base material resin is required.

[0007] when the chemistry magnification intervention component which exists in the side chain of the monomeric unit of the polymer which constitutes a chemistry magnification mold resist is carboxylate, as a suitable protective group for the carboxyl group, t-butyl, 1, and 1-dimethylbenzyl radical, a tetrahydropyranyl group, a 3-oxocyclohexyl radical, an isobornyl radical, etc. are known -- **** -- it does not pass but to offer a still more effective protective group is desired.

[0008] The purpose of this invention is offering the resist constituent which can respond to the exposure light of the deep ultra-violet range represented by KrF or ArF excimer laser.

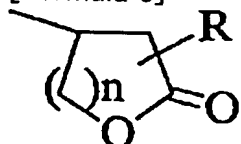
[0009] Other purposes of this invention are offering the formation approach of the resist pattern using the resist constituent which can respond to the exposure light of the deep ultra-violet range represented by KrF or ArF excimer laser.

[0010]

[Means for Solving the Problem] According to one viewpoint of this invention, it has a protective group content

carboxyl group in the side chain of a monomeric unit, it is insoluble in a basic water solution, when the protective group of said carboxyl group is desorbed from a side chain, it becomes meltable in a basic water solution, and the protective group of said carboxyl group is [0011].

[Formula 3]



... (3)

The resist constituent containing the polymer which is (R expresses hydrogen or a univalent hydrocarbon group, n is the integer of 1-4, and the joint location of R is a location except the location of the 3rd place which is carrying out the ester bond) is offered.

[0012] The resist ingredient which added the photo-oxide generating agent to the above-mentioned resist constituent according to other viewpoints of this invention is applied on a processed substrate, and the formation approach of a resist pattern including the process which forms the resist film, the process which exposes said resist film alternatively with the light which can carry out induction of the decomposition of said photo-oxide generating agent, and the process which develops the resist film after exposure in a basic water solution is offered.

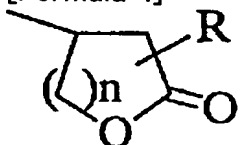
[0013] Exposure of the resist film which consists of a resist ingredient which combined the photo-oxide generating agent with this resist constituent generates an acid into an exposure part. The protective group of a carboxyl group ***** according to an operation of an acid. At this time, proton acid is reproduced and the protective group of a carboxyl group ***** further according to an operation of this acid. Thus, since the acid which is needed for the desorption of a protective group is reproduced, sensibility increases.

[0014] Moreover, since this resist ingredient does not have the aromatic series ring which has big absorption in deep ultra-violet range, and conjugated double bond, it shows high permeability to the light of deep ultra-violet range. For this reason, it is applicable to the photolithography using the exposure light of ultrashort wavelength, such as ArF excimer laser.

[0015]

[Embodiment of the Invention] It has a protective group content carboxyl group in the side chain of a monomeric unit, the resist constituent by one gestalt of operation of this invention is insoluble in a basic water solution, and when the protective group of a carboxyl group is desorbed from a side chain, it contains in a basic water solution the polymer which becomes meltable. The protective group of this carboxyl group is [0016].

[Formula 4]



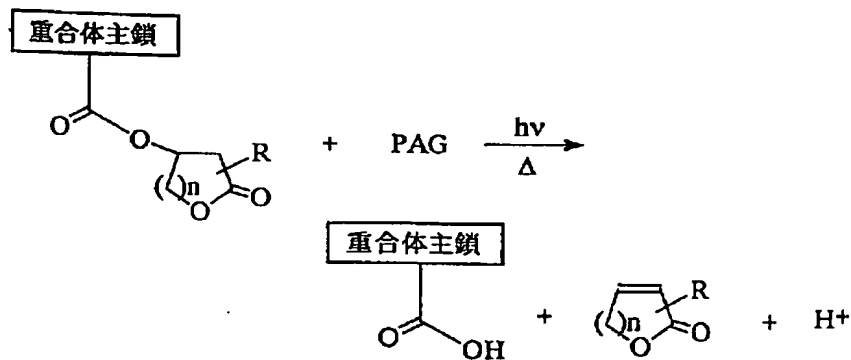
... (4)

[0017] It is come out and expressed. R is hydrogen or a univalent hydrocarbon group, n is the integer of 1-4 here, and the joint location of R is a location except the location of the 3rd place which is carrying out the ester bond. In addition, R is an alkyl group, an alkoxyl group, or an alkoxyl carbonyl group preferably. In using as a resist ingredient, it combines with an above-mentioned polymer the photo-oxide generating agent which generates the acid with which it will decompose if light is absorbed, and the desorption of the protective group of a carboxyl group is caused. Below, the mechanism of the chemistry magnification in this resist constituent is explained.

[0018] The photo-oxide generating agent (PAG) in a resist constituent generates an acid by exposure after formation of the resist film. If the resist film after exposure is heated, the acid produced previously will act in catalyst and the following reactions will advance in the membranous exposure section.

[0019]

[Formula 5]



... (5)

Here, R and n are the same as the case of a general formula (4).

[0020] The acid sensitivity polymer which is base material resin of the resist constituent in the gestalt of this operation contains in the ester part of the monomeric unit easily the functional group from which it can be desorbed with heating under existence of an acid catalyst. Proton acid is reproduced by the desorption of a functional group and high sensitivity-ization can be attained by it. Moreover, since a carboxylic acid generates after desorption of a functional group, the exposure section of the resist film becomes meltable in a basic solution, and can be developed in a basic water solution. The resist pattern obtained is a positive pattern with which dissolution removal of the exposure section is carried out. In addition, with the gestalt of this operation, since pattern formation is performed using a polar change produced in a polymer, a pattern without swelling is obtained.

[0021] Moreover, you may make it the acid sensitivity polymer used as base material resin of the resist constituent of the gestalt of this operation take the gestalt of a copolymer. In this case, it is desirable to have the same functional group also in the 2nd monomeric unit into the ester part of the 1st monomeric unit in addition to having easily the functional group from which it can be desorbed with heating under existence of an acid catalyst. In such a case, since the functional group of both copolymers may **** by the acid catalyzed reaction, sensibility and definition higher than the copolymer constituted so that only the functional group of one of the two's monomeric unit might **** and a soluble change might be given can be acquired.

[0022] In the resist constituent by the gestalt of this operation, the acid sensitivity polymer used as the base material resin is not especially limited, as long as the conditions of having a chemistry magnification operation are fulfilled. However, when acquiring about the same dry etching resistance as a novolak resist is taken into consideration, use of an acrylate system polymer, a methacrylate system polymer, a vinyl phenol system polymer, N-permutation maleimide system polymer, a styrene system polymer, etc. is recommended. When using deep ultraviolet as an exposure light, the absorption of light in deep ultra-violet range is important for especially an acrylate system and a methacrylate system polymer in a small point. If it puts in another way, when making deep ultraviolet into exposure light, it is desirable to use the polymer which has structure which does not contain a chromophore with the big aromatic series ring of the light absorption in deep ultra-violet range and molar extinction coefficients, such as conjugated double bond, large generally.

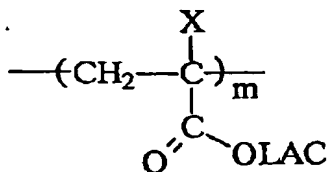
[0023] In using the exposure light of an ultrashort wavelength field like ArF excimer laser, the transparency in the wavelength (193nm) of the exposure light concerned is needed with dry etching resistance. For this reason, it is desirable to use the polymer which has an ester group containing the alicyclic hydrocarbon part, for example, the adamantyl radical, and norbornyl radical of polycyclic nature with high dry etching resistance, excluding [instead] strong ***** of absorption. Especially, use of an acrylate system and a methacrylate system polymer is recommended.

[0024] Furthermore, the molecular weight (weight average molecular weight Mw) of an acrylate (meta) system polymer and other acid sensitivity polymers can be changed in the large range. The desirable molecular weight of this polymer is 2,000-1,000,000, and more desirable molecular weight is 3,000-50,000.

[0025] Specifically, the desirable acid sensitivity polymer in the gestalt of operation of this invention includes the polymer expressed with the following general formulas. In addition, m in a general formula is the number of monomeric units (repeat unit) required to obtain above-mentioned weight average molecular weight, LAC is a lactone part expressed with a general formula (4), and X is cyano groups, such as low-grade alkyl groups, for example, a methyl group etc., such as the substituent of arbitration, for example, a hydrogen atom, a halogen atom, for example, chlorine, and a bromine, and other radicals except for the case where there is a notice especially.

[0026] (1) (meta) Acrylate system polymer [0027]

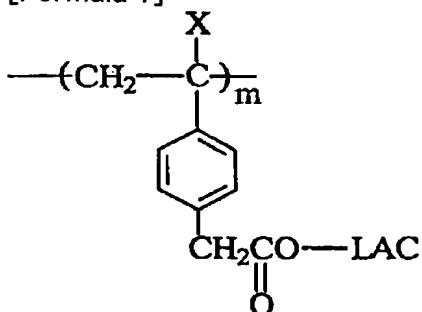
[Formula 6]



... (6)

[0028] (2) Styrene system polymer [0029]

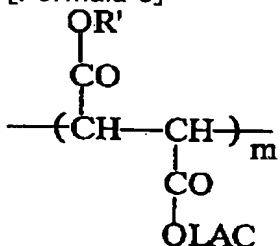
[Formula 7]



... (7)

[0030] (3) Fumaric-acid system polymer [0031]

[Formula 8]

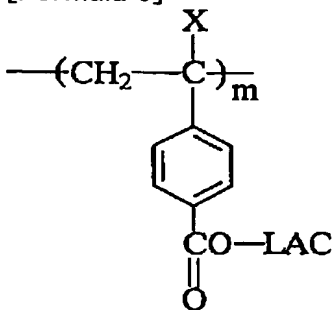


... (8)

[0032] In an upper type, R' expresses LAC or expresses other radicals, such as aryl groups, for example, a phenyl group, such as an alkyl group, for example, a methyl group, an isopropyl group, and t-butyl, and benzyl.

[0033] (4) Vinyl benzoic-acid system polymer [0034]

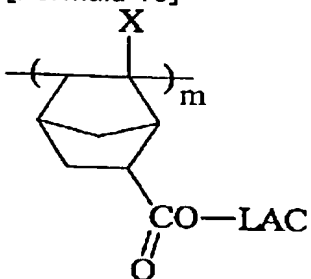
[Formula 9]



... (9)

[0035] (5) Norbornene carboxylic-acid system polymer [0036]

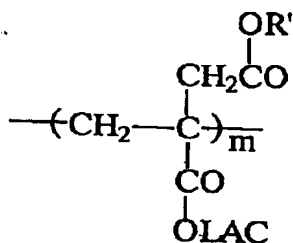
[Formula 10]



... (10)

[0037] (6) Itaconic-acid system polymer [0038]

[Formula 11]

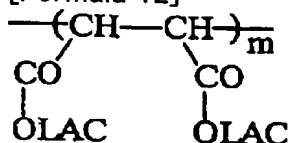


... (11)

In an upper type, R' is the same as the case of a general formula (8).

[0039] (7) Maleic-acid system polymer [0040]

[Formula 12]



... (12)

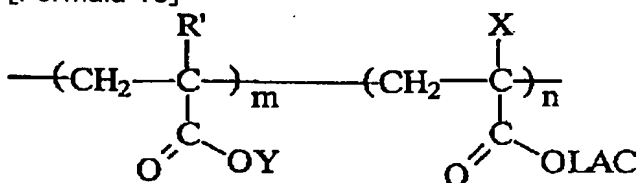
In an upper type, R' is the same as the case of a general formula (8).

[0041] In addition, these polymers are combined with other suitable monomeric units, and may constitute the copolymers (for example, a 2 component copolymer, a 3 component copolymer, etc.) of arbitration.

[0042] Next, one gestalt of operation of the acid sensitivity polymer which makes an acrylate (meta) system polymer a subject of this invention for an example is explained.

[0043] (Meta) The general formula of the acid sensitivity polymer which makes an acrylate system polymer a subject is [0044].

[Formula 13]



... (13)

[0045] It is come out and expressed. In addition, an acrylate (meta) system 3 component copolymer can also be constituted according to this.

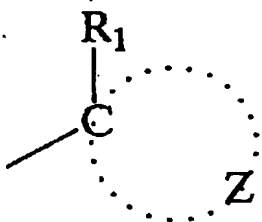
[0046] In an upper type, R' expresses hydrogen or the substituent of arbitration, for example, a halogen, an alkyl group, a methylol radical, etc., and Y expresses the substituent of arbitration, for example, an alkyl group, a polycyclic nature alicyclic hydrocarbon radical, for example, an adamantyl radical, a norbornyl radical, etc.

[0047] m and n are the mole ratios of each monomeric unit, it is m+n=1 and X and LAC are the same as the case of general formula (6) - (12).

[0048] It can reach and other acrylate (meta) system polymers can be prepared using the polymerization method generally used in polymer chemistry also including these things in the gestalt of a copolymer. For example, an acrylate (meta) system polymer can be prepared by ** to which a predetermined monomer component is heated under existence of 2 as a free radical initiator and 2'-azobisisobutyronitril (azobisobutyronitril), and carries out a free radical polymerization. Moreover, acid sensitivity polymers other than an acrylate (meta) system polymer can be similarly prepared by the well-known approach.

[0049] Moreover, when the acid sensitivity polymer contained in the resist constituent of this invention takes the gestalt of a copolymer according to this invention persons' further knowledge, it is desirable that the monomeric unit of the polymerization partner of a monomeric unit who has a protective group content carboxyl group has other protective group content carboxyl groups as shown in a general formula (13). That is, in addition to the 1st monomeric unit containing the protective group content carboxyl group which contains the lactone part shown in a general formula (4) as a protective group, the acid sensitivity copolymer may have the 2nd monomeric unit containing other protective group content carboxyl groups, and such its a combination is desirable. Here, as other protective groups, it can **** according to an operation of the acid from a photo-oxide generating agent, and is a general formula [0050].

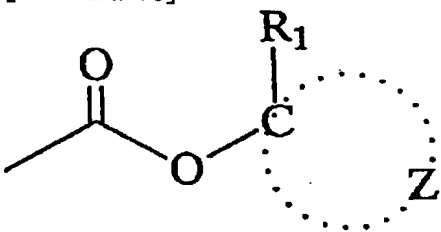
[Formula 14]



... (14)

[0051] It comes out and what is expressed is desirable. Here, it is R₁. Expressing the alkyl group of the straight chain containing 1-4 carbon atoms, or branched chain, or the substitution product of this alkyl group, Z expresses the atomic group which constitutes an alicyclic hydrocarbon radical with the carbon atom which R₁ combined. The protective group content carboxyl group contained in the 2nd monomeric unit is a general formula [0052] preferably, although it may exist with various gestalten.

[Formula 15]

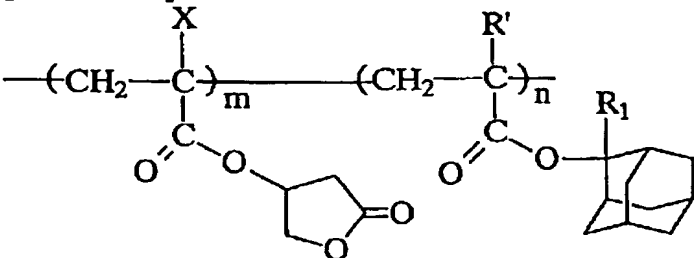


... (15)

It is alike and is expressed more.

[0053] Here, it is R₁. And Z is the same as the case of a general formula (14) respectively. When it states in more detail, the desirable acid sensitivity copolymer with which the 1st and 2nd monomeric units have a protective group content carboxyl group is a general formula [0054].

[Formula 16]



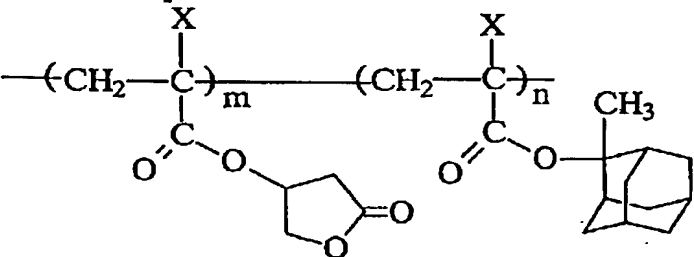
... (16)

It is come out and expressed.

[0055] Here, it is the same as the case of a general formula (13), and R', and X, m and n are R₁. It is the same as the case of a general formula (14). Even if substituent R' and X which were combined with the carbon atom of a principal chain are the same, they may differ well. R' and X are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, for example, a methyl group, preferably.

[0056] The more desirable acid sensitivity copolymer in the gestalt of operation of this invention is a general formula [0057].

[Formula 17]



... (17)

[0058] It is gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / 2-methyl-2-adamantyl methacrylate copolymer expressed be alike. Here, X is a methyl group or hydrogen, and two X may be the same or may differ well. m and n are the same as the case of a general formula (13).

[0059] High dry etching resistance (RIE resistance) can be acquired by including such a copolymer or the copolymer containing other polycyclic nature alicyclic ester. If it is going to acquire the RIE resistance of the

novolak system resist average by which the current general purpose is carried out here, it will be desirable to make into about 50 mol % the content of the 2-methyl-2-adamantyl methacrylate which is the 2nd monomeric unit in a copolymer. Moreover, since this copolymer is structure which does not contain the strong conjugated double bond or the aromatic series ring of the absorption to the light of ultrashort wavelength, its transparency over the light of ultrashort wavelength (193nm) like ArF excimer laser is high.

[0060] Generally about 20 – 70-mol% of the content of the gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate which is the 1st monomeric unit which constitutes the copolymer shown by the general formula (17) is desirable. If the content of the 1st monomeric unit is less than 20-mol %, patterning will become difficult, and if it exceeds 70-mol %, it will become easy to dissolve resin itself in a basic water solution. In addition, it is more desirable to make content of a gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate into 30-60-mol %.

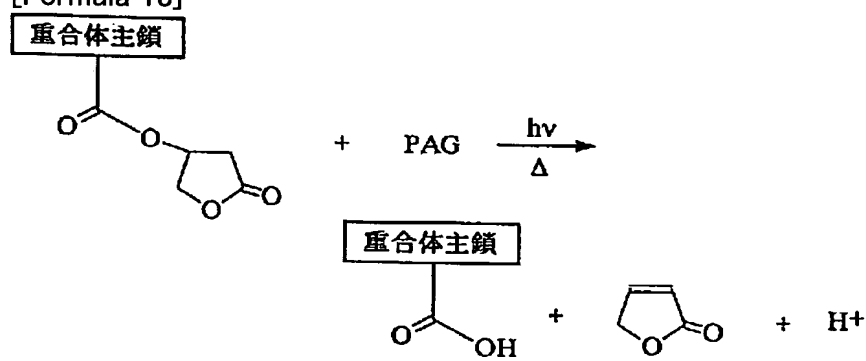
[0061] The mechanism of the chemistry magnification in the copolymer shown in a general formula (16) or (17) is the same as the mechanism of the chemistry magnification in the homopolymer fundamentally explained using the reaction formula (15), and the similar reaction in the 2nd monomeric unit is added to this. Next, the mechanism of the chemistry magnification in a copolymer is explained.

[0062] It is known well that the polymer of an acrylic acid or a methacrylic acid has high transparency by deep ultra-violet range. For example, two kinds of ester sections of gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / 2-methyl-2-adamantyl methacrylate copolymer expressed by the general formula (17) do not contain the chromophore which shows a big molar extinction coefficient in 190-250nm. For this reason, a high sensitivity resist ingredient applicable also to the exposure using deep ultraviolet can be obtained by combining the photo-oxide generating agent of optimum dose with this copolymer.

[0063] If the resist ingredient which combined the photo-oxide generating agent with the copolymer shown by the general formula (17) is used, in the exposed part, the following reactions will advance to separate or coincidence.

[0064]

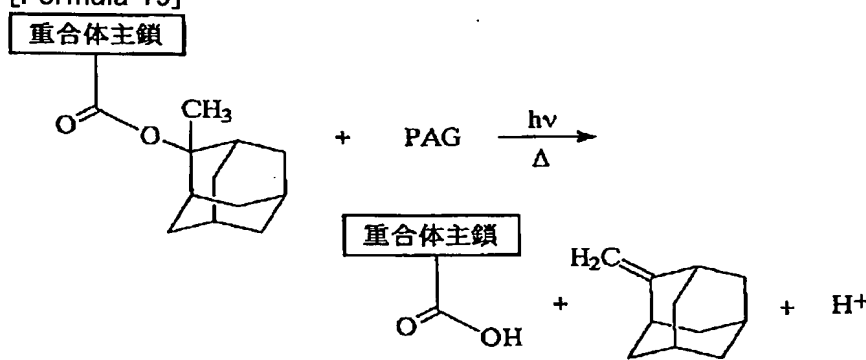
[Formula 18]



... (18)

[0065]

[Formula 19]



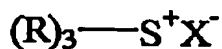
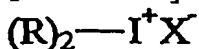
... (19)

[0066] The functional group from which it can be desorbed is easily introduced into the ester part of each monomeric unit of the copolymer shown in a general formula (16) and (17) by heating under existence of an acid catalyst. Proton acid is reproduced by the desorption of this functional group, and high sensitivity-ization can be attained by it. Moreover, since a carboxylic acid generates after desorption of a functional group, the exposure section of the resist film becomes meltable in a basic solution, and can be developed in a basic water solution. The resist pattern obtained is a positive pattern with which dissolution removal of the exposure section was carried out. In this case, since pattern formation is performed using a polar change produced in a polymer, a pattern without swelling is obtained.

[0067] A photo-oxide luminescence agent produces proton acid by the exposure of radiations, such as ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum ultraviolet radiation, an electron ray, and an X-ray. It can consider as the photo-oxide generating agent used in the gestalt of operation of this invention, for example, the following can be used.

[0068] (1) Onium salts [0069]

[Formula 20]

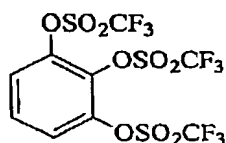
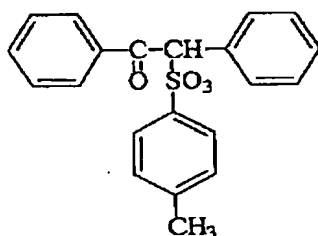
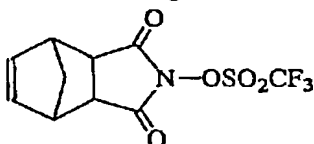


... (20)

[0070] here -- R -- an aromatic series radical, alicyclic hydrocarbon radicals, or these substitution products -- expressing -- X -- BF₄, PF₆, AsF₆, SbF₆, CF₃ SO₃, and ClO₄ etc. -- it expresses.

[0071] (2) Sulfonates [0072]

[Formula 21]

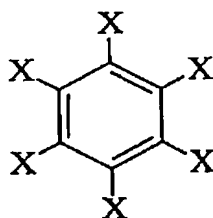
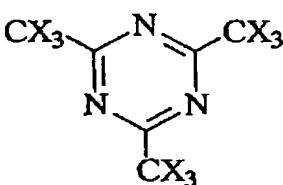


etc.

... (21)

[0073] (3) Halogenides [0074]

[Formula 22]



... (22)

Here, X expresses Cl or Br.

[0075] These photo-oxide generating agents can be used in various amount into the resist constituent by the gestalt of this operation. According to this invention persons' knowledge, the amount of the photo-oxide generating agent used is 0.1 - 50 % of the weight on the basis of the whole quantity of a polymer preferably. If the amount of this photo-oxide generating agent exceeds 50 % of the weight, light will be absorbed too much and it will become difficult to perform patterning. The amount of the photo-oxide generating agent used is 1 - 15 % of the weight on the basis of the whole quantity of a polymer still more preferably. Moreover, when the resist ingredient which combined the polymer and the photo-oxide generating agent is applied on a quartz substrate and the resist film with a thickness of 1 micrometer is formed, it is desirable to choose the structure of a polymer and a photo-oxide generating agent and the amount of the photo-oxide generating agent used so that the absorbance to exposure wavelength may become 1.6 or less. Especially when using the ultraviolet radiation of ultrashort wavelength, it is desirable to make it the absorbance to light with a wavelength of 180-300nm become 1.6 or less.

[0076] The resist constituent by the gestalt of this operation dissolves an acid sensitivity polymer and a photo-oxide generating agent in a suitable organic solvent, and is usually used in the form of a resist solution. An organic solvent useful to preparation of a resist solution is not limited to these, although ethyl lactate, methyl amyl ketone, methyl-3-methoxy propionate, ethyl-3-ethoxy propionate, propylene glycol methyl ether acetate, etc. are recommended. Although these solvents may be used independently, two or more kinds of solvents may be mixed and used for them if needed. Although especially the amount of these solvents used is not limited, it is desirable to consider as sufficient amount to obtain suitable viscosity to apply by spin spreading etc. and desired

.resist thickness.

[0077] An auxiliary solvent may be added to a solvent (the main solvent) which was described above at the resist solution by the gestalt of this operation if needed. When the solubility of a solute and spreading homogeneity are high, it is not necessary to add an auxiliary solvent but, and it is effective when neither the case where a solute with low solubility is used, nor desired spreading homogeneity can be acquired. Usually, as for an auxiliary solvent, it is desirable to add one to 30% of the weight to the main solvent, and it is more desirable to add ten to 20% of the weight. Useful auxiliary solvents are butyl acetate, gamma-butyrolactone, propylene glycol methyl ether, etc.

[0078] A resist constituent can be used as mentioned above and a resist pattern, especially a positive resist pattern can be formed on a processed substrate. Formation of a resist pattern can usually be performed as follows.

[0079] First, on a processed substrate, a resist constituent is applied and the resist film is formed. A processed substrate is a substrate usually used in a semiconductor device and other equipments, for example, can mention a silicon substrate, a glass substrate, a nonmagnetic ceramic substrate, etc. Moreover, on the front face of these substrates, various kinds of thin films, for example, a silicon oxide layer, the metal layer for wiring, the interlayer insulation film, the magnetic film, etc. may be formed if needed, and various kinds of wiring, a circuit, etc. are made. Furthermore, in order to raise the adhesion of the resist film to it, hydrophobing processing of these substrates may be carried out according to the conventional method. As a suitable hydrophobing processing agent, 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexamethyldisilazane (HMDS) etc. can be mentioned, for example.

[0080] The resist film can be formed by applying a resist solution on a processed substrate. Although spreading of a resist solution has the technique of daily use, such as spin spreading, roll coating, and DIP spreading, especially its spin spreading is useful. Although, as for resist thickness, the range of about 0.1–200 micrometers is recommended, in KrF or ArF excimer laser exposure, the range of 0.1–1.5 micrometers is recommended. In addition, the thickness of the resist film formed can be widely changed according to the purpose for spending of the resist film.

[0081] Before exposing the resist film applied on the substrate, it is desirable to heat-treat over about 30 – 120 seconds at the temperature of about 60–180 degrees C (prebaking). This prebaking can be carried out using a heating means in ordinary use in a resist process. As a suitable heating means, a hot plate, infrared-heating oven, microwave heating oven, etc. can be mentioned.

[0082] Subsequently, the resist film after prebaking is alternatively exposed using an aligner. Suitable aligners are a commercial ultraviolet-rays (far-ultraviolet-rays, deep ultraviolet) aligner, an X-ray aligner, an electron beam machine, and others. As for exposure conditions, choosing suitably each time is desirable. It is ***** to use excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm and ArF laser with a wavelength of 193nm) as an exposure light with the gestalt of this operation especially. In addition, in this specification, exposure light also contains the radiation used with an above-mentioned aligner.

[0083] Subsequently, the elimination reaction of the protective group which made the acid the catalyst is produced by carrying out after [exposure] BEKU (PEB) of the resist film after exposure. BEKU after this exposure can be performed like previous prebaking. For example, baking temperature is about 60–180 degrees C, and BEKU time amount is about 30 – 120 seconds. In addition, as for these baking conditions, adjusting suitably with pattern size, a configuration, etc. is desirable.

[0084] The resist film is developed in a basic water solution after BEKU after exposure. The developer of daily use, such as a spin developer, a DIP developer, and a spray developer, can be used for this development. The basic water solutions which can be used as a developer are the water solution of I of the periodic table represented by the potassium hydroxide etc., and the hydroxide of the metal belonging to II group, and a water solution of the organic base which does not contain metal ions, such as tetraalkylammonium hydroxide. A more desirable developer is a water solution of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). Moreover, additives, such as a surfactant, may be made to contain for improvement in a development effect. Dissolution removal of the exposure field of the resist film is carried out by development, and only an unexposed field remains on a substrate as a resist pattern by it.

[0085]

[Example] Subsequently, this invention is related with composition of an acid sensitivity polymer, preparation of a resist constituent, and formation of a resist pattern, and the concrete example of shoes is given and explained. In addition, the following example is a mere example and the range of this invention is not limited by this.

[0086] First, the synthetic approach of a gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate is explained.

[0087] A dropping funnel, calcium chloride tubing, and nitrogen installation tubing are attached to fully dried 200ml 3 opening flask, and the nitrogen purge of the inside of a system is carried out. The stirrer bar by which Teflon coating was carried out, a 80ml desiccation methylene chloride, 8.0g (78.4mmol) 3-hydroxy-gamma-butyrolactone, 9.84g (86.2mmol) desiccation triethylamine and 10mg N, and N-dimethylamino pyridine were added, and it stirred at -30 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. It was careful of methacrylic-acid

chloride 8.2g (78.4 mols) currently beforehand put into the dropping funnel for the temperature of a reaction solution not to become -30 degrees C or more, and it was dropped over 1 hour.

[0088] Then, it stirred at -30 degrees C for 1 hour, and stirred at the room temperature for 1 hour. a reaction solution -- a 300ml separating funnel -- moving -- 100ml water -- subsequently saturation brine washed. The methylene chloride extracted the specified substance contained in a water layer 3 times, and it added to the organic layer. The organic collected layers were dried using anhydrous sodium sulfate, the organic layer after desiccation was filtered through the filter paper, and the solvent of filtrate was distilled off under reduced pressure. When the obtained brown oil was refined by the silica gel column chromatography, the gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate of light yellow was obtained.

[0089] Yield was 7.34g (55%). The analysis result by the proton NMR of the obtained product is as follows. In addition, s in a parenthesis is a singlet and d is a doublet.

[0090] ¹HNMR(CDCL₃, delta, J in Hertz): 1.95 (3H, s), 2.67 (1H, d, J= 19), 2.90 (1H, dd, J= 7), 4.19 (1H, d, J= 11), 4.55 (1H, dd, J= 4.5), 5.50 (1H, dd, J=6. 7.5), 5.67 (1H, s), 6.15 (1H, s).

[0091] Next, the synthetic approach of a gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate and a 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate copolymer is explained.

[0092] The gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate of 5.0g (29.4mmol), 5.55g (24.05mmol) 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate, the stirrer bar by which Teflon coating was carried out, 17.8ml dioxane, and 1.31g (8mmol) azobisisobutironitoriru were put into the 100ml eggplant flask, and it stirred at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 hours. The reaction solution was thinned with the tetrahydrofuran (THF), it is dropped at the 1l. methanol containing a small amount of hydroquinone, it was settled, and it carried out the exception with the glass filter, and was made to dry on 0.1mmHg and 45-degree C conditions for 16 hours.

The powder of the obtained white was again dissolved in THF, the above-mentioned precipitation - desiccation were repeated twice, and white resin powder was obtained. From analysis by Proton NMR, the copolymerization ratio was proved that it is lactone:adamanthyl =46:54. The permeability in the wavelength of 248nm of this copolymer was 64% (on 1 micrometer of thickness, and a quartz substrate) on the wavelength of 193nm 96%.

[0093] Yield was 9.07g (86%). Weight average molecular weight was 29300 (standard polystyrene conversion), and degree of dispersion was 2.56. The infrared absorption spectrometry (IR analysis) result was as follows.

IR(KRS-5, cm⁻¹): 2914, 1793, 1724, 1250, 1147, 1101 [0094] Next, the formation approach of the resist pattern using KrF excimer laser is explained.

[0095] Gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate copolymer compounded by the above-mentioned approach was dissolved in propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA), and it mixed in the solution 15% of the weight. In addition, 8% of the weight of gamma-butyrolactone was also included in this solution as an auxiliary solvent. Added 2% of the weight of triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate to the obtained solution, it was made to fully dissolve in it, and the resist solution was obtained. After filtering this resist solution with a 0.2-micrometer Teflon membrane filter, on the silicon substrate which processed by hexamethyldisilazane (HMDS) (adhesion promoter coat), the spin coat was carried out, prebaking for 60 seconds was performed at 130 degrees C, and the resist coat of 0.7-micrometer thickness was formed. After exposing this by the KrF excimer laser stepper (NA=0.45), and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of TMAH developer. [110 degrees C] [for 60 seconds] Light exposure 25.0 mJ/cm² Rhine and a tooth-space pattern with a width of face of 0.25 micrometers were resolvable.

[0096] Next, the formation approach of the resist pattern using ArF excimer laser is explained.

[0097] The resist solution compounded by the same approach as the case of the formation approach of the resist pattern using KrF laser was applied on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat, and the resist coat of 0.5-micrometer thickness was formed. After exposing this with an ArF excimer laser exposure machine (NA=0.55), BEKU for 60 seconds was performed at 110 degrees C, and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of TMAH developer. Light exposure 13.2 mJ/cm² Rhine and a tooth-space pattern with a width of face of 0.18 micrometers were resolvable.

[0098] Next, the formation approach of the resist pattern at the time of using other photo-oxide generating agents is explained.

[0099] Gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / 2-methyl-2-adamanthyl methacrylate copolymer was used as 15% of the weight of the PGMEA solution, and diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate was added 2% of the weight to resin, and it considered as the resist solution. The spin coat of this was carried out on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat, prebaking for 60 seconds was performed at 120 degrees C, and the resist coat of 0.5-micrometer thickness was formed. After exposing this with an ArF excimer laser aligner, BEKU for 60 seconds was performed at 110 degrees C, and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of TMAH developer. Light exposure 11.2 mJ/cm² Rhine and a tooth-space pattern with a width of face of 0.18 micrometers were resolvable.

[0100] Next, the case where norbornyl methacrylate is used is explained instead of the 2-methyl-2-adamanthyl

methacrylate of the above-mentioned example. First, the synthetic approach of the copolymer of a gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate and norbornyl methacrylate is explained.

[0101] The gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate of 5.0g (29.4mmol), 5.76g (29.4mmol) norbornyl methacrylate, the stirrer bar by which Teflon coating was carried out, 19.6ml dioxane, and 1.44g (8.8mmol) azobisisobutironitoriru were put into the 100ml eggplant flask, and it stirred at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 hours. The reaction solution was thinned with THF, it is dropped at the 1l. methanol containing a small amount of hydroquinone, it was settled, and it carried out the ** exception with the glass filter, and was made to dry on 0.1mmHg and 45-degree C conditions for 16 hours. The powder of the obtained white was again dissolved in THF, the above-mentioned precipitation - desiccation were repeated twice, and white resin powder was obtained. Proton NMR -- a copolymerization ratio -- lactone: -- it was proved that it is norbornyl =49:51. The permeability in the wavelength of 248nm of this copolymer was 67% (on 1 micrometer of thickness, and a quartz substrate) on the wavelength of 193nm 96%.

[0102] Yield was 8.61g (80%). Moreover, weight average molecular weight was 17600 (standard polystyrene conversion), and degree of dispersion was 1.76. The result of IR analysis was as follows.

IR(KRS-5, cm-1): 2961, 1792, 1726, 1250, 1147, 1101 [0103] The gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / norbornyl methacrylate copolymer compounded by the above-mentioned approach were used as 15% of the weight of the PGMEA solution, and triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate was added 2% of the weight to resin, and it considered as the resist solution (6% of the weight of gamma-butyrolactone is also included as an auxiliary solvent). The spin coat of this was carried out on the silicon substrate which gave the adhesion promoter coat, prebaking for 60 seconds was performed at 120 degrees C, and the resist coat of 0.5-micrometer thickness was formed. After exposing this with an ArF excimer laser aligner, BEKU for 60 seconds was performed at 110 degrees C, and the rinse was carried out by deionized water after development with 2.38% of TMAH developer. Light exposure 12.2 mJ/cm2 Rhine and a tooth-space pattern with a width of face of 0.18 micrometers were resolvable.

[0104] Next, dry etching resistance is explained. The lactone / adamantyl system resist solution containing above-mentioned gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / 2-methyl-2-adamantyl methacrylate copolymer, and the lactone / norbornyl system resist solution containing a gamma-butyrolactone-3-IRUMETA chestnut rate / norbornyl methacrylate copolymer were applied on the silicon substrate, and the resist film of 1-micrometer thickness was formed. The coat of Nagase positive resist NPR-820 (Nagase make) which is a commercial novolak resist, and polymethylmethacrylate (PMMA) was formed for the comparison. They are microwave power 200W, pressure 0.02Torr, and CF4 with an parallel monotonous mold RIE system. It etched for 5 minutes under the conditions of quantity-of-gas-flow 100sccm, and ***** of the resist film was measured. A measurement result is shown in the following table.

[0105]

[Table 1]

レジスト	エッチングレート (nm/min)
NPR-820	53.0
PMMA	80.5
ラクトン/アダマンチル系	60.9
ラクトン/ノルボルニル系	69.0

[0106] From the result shown in the upper table, the etching resistance of the resist film by this example was close to NPR-820 which are a novolak resist, and especially showed the resistance of NPR-820 and equivalent extent by lactone / adamantyl system resist film. Moreover, it has checked that any resist film was superior to PMMA.

[0107] Although this invention was explained in accordance with the example above, this invention is not restricted to these. For example, probably, it will be obvious to this contractor for various modification, amelioration, combination, etc. to be possible.

[0108]

[Effect of the Invention] According to this invention, the resist constituent which can form a detailed positive resist pattern with little swelling by usable sensibility is obtained.

[0109] Moreover, since this resist constituent has high transparency in a deep ultra-violet region, it is applicable also to the exposure light of ultrashort wavelength like KrF and ArF excimer laser.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319595

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00 C
201/06		201/06
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-130131

(22) 出願日 平成9年(1997)5月20日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

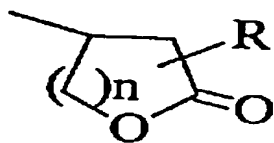
(54) 【発明の名称】 レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 K r FもしくはA r Fエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光に対応可能なレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり、前記カルボキシル基の保護基が、

【化1】

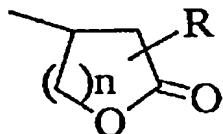


(Rは水素もしくは1価の炭化水素基を表し、nは1～4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である)である重合体を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり、前記カルボキシル基の保護基が、

【化 1】



・・・ (1)

(R は水素もしくは 1 価の炭化水素基を表し、n は 1 ～ 4 の整数であり、R の結合位置はエステル結合している 3 位の位置を除く位置である) である重合体を含むレジスト組成物。

【請求項 2】 前記保護基の R が、アルキル基、アルコキシル基、アルコキシルカルボニル基からなる群より選択された 1 つの基である請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】 前記保護基の R が水素であり、n が 1 である請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】 前記重合体における重合相手のモノマー単位が、アクリレート系モノマー単位、メタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位からなる群より選択された 1 つのモノマー単位である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 5】 前記重合体における重合相手のモノマー単位が、多環性脂環式炭化水素部分を含むエステル基を有するモノマー単位である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 6】 前記多環性脂環式炭化水素部分が、アダマンチル基もしくはノルボルニル基を含む請求項 5 に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】 さらに、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる群より選択された少なくとも 1 つの溶媒を含む請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 8】 さらに、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、及びプロピレングリコールメチルエーテルからなる群より選択された少なくとも 1 つの溶媒を補助溶媒として含む請求項 7 に記載のレジスト組成物。

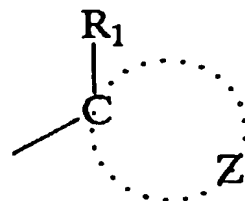
【請求項 9】 さらに、光を吸収して分解すると酸を発生する光酸発生剤を含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 10】 深紫外領域の波長 180 ～ 300 nm の光に対する吸光度が 1.6 以下である請求項 1 ～ 9 の

いずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 11】 前記重合体における重合相手のモノマー単位が、そのモノマー単位の側鎖に、前記光酸発生剤により発生した酸の作用により脱離可能な他の保護基を含有するカルボキシル基を有し、該他の保護基が、

【化 2】



・・・ (2)

(R₁ は 1 ～ 4 個の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、または該アルキル基の置換体を表し、Z は R₁ の結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を構成する原子団を表す) である請求項 9 または 10 に記載のレジスト組成物。

【請求項 12】 請求項 9 ～ 11 のいずれかのレジスト組成物を被処理基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記光酸発生剤の分解を誘起し得る光で選択的に露光する工程と、露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含むレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジスト組成物及びレジストパターンの形成方法に関し、特にエキシマレーザ等のような短波長の光による露光に適したレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路装置の高集積化が進み、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため、微細加工技術を確立することが急務であり、リソグラフィ分野では、その要求に応えるため、露光光を遠紫外領域さらには深紫外領域まで短波長化する技術の開発が盛んになってきている。露光光の短波長化に伴い、このような短波長における光吸収が少なく、高感度で、かつドライエッチング耐性の高いレジスト材料の開発が急務となっている。

【0003】 現在、半導体製造における新しい露光技術として、波長 248 nm のフッカリプトン (KrF) エキシマレーザを用いたフォトリソグラフィ技術が盛んに研究されている。KrF エキシマレーザに対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジスト材料として、化学増幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成物が提案されている (例えば、J.M.J.Frenche ら、Proc.Microcirc uit Eng.,260(1982)、H.Ito ら、Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology,86(198

3

3)、H.Ito ら、"Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T.Davidson 編、ACS, 11(1984)、米国特許第4, 491, 628号)。

【0004】上記レジスト組成物の基本概念は、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて見かけの量子収率を向上させ、高感度化を図ることに基づいている。

【0005】 t -ブトキシカルボニルポリビニルフェノール (t -BOCPVP) に、光によって酸を発生する作用を有する光酸発生剤 (PAG) を加えた化学増幅型レジスト組成物を例にとって説明する。レジストの露光部では、露光後の加熱、いわゆるポストエクスポージャベーキング (PEB) によって t -BOC基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素になる。また、 t -BOC基の脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって、上記脱保護反応が連鎖的に進行し、露光部の極性が大きく変化する。露光部の極性の大きな変化に対応し得る適切な現像液を選択することにより、容易にレジストパターンを形成することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、より集積度の高い集積回路装置の実現のために、KrFエキシマレーザよりも波長の短いフッ化アルゴン (ArF) エキシマレーザ (波長193nm) を用いたフォトリソグラフィ技術の研究も盛んになってきている。従来のフェノール系樹脂では、この波長域の吸収が強いので、基材樹脂から見直すことが必要である。

【0007】化学増幅型レジストを構成する重合体のモノマー単位の側鎖に存在する化学増幅関与成分がカルボン酸エステルである場合、そのカルボキシル基に適当な保護基としては、 t -ブチル基、1, 1-ジメチルベンジル基、テトラヒドロピラン基、3-オキソシクロヘキシル基、イソボルニル基等が知られているにすぎず、さらに有効な保護基を提供することが望まれている。

【0008】本発明の目的は、KrFもしくはArFエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光に対応可能なレジスト組成物を提供することである。

【0009】本発明の他の目的は、KrFもしくはArFエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光に対応可能なレジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供することである。

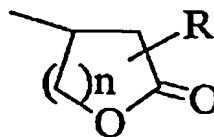
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によると、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となり、前記カルボキシル基の保護基が、

【0011】

【化3】

4



... (3)

(Rは水素もしくは1価の炭化水素基を表し、nは1~4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である)である重合体を含むレジスト組成物が提供される。

【0012】本発明の他の観点によると、上記レジスト組成物に光酸発生剤を添加したレジスト材料を被処理基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記光酸発生剤の分解を誘起し得る光で選択的に露光する工程と、露光後のレジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程とを含むレジストパターンの形成方法が提供される。

【0013】このレジスト組成物に光酸発生剤を組み合わせたレジスト材料からなるレジスト膜を露光すると、露光部分に酸が発生する。酸の作用によってカルボキシル基の保護基が脱離する。このとき、プロトン酸が再生され、この酸の作用によりさらにカルボキシル基の保護基が脱離する。このように、保護基の脱離に必要となる酸が再生されるため、感度が高まる。

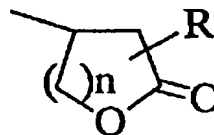
【0014】また、このレジスト材料は、深紫外領域に大きな吸収を有する芳香族環、共役二重結合を有しないため、深紫外領域の光に対して高い透過性を示す。このため、ArFエキシマレーザ等の極短波長の露光光を用いたフォトリソグラフィに適用可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態によるレジスト組成物は、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有し、塩基性水溶液に不溶であり、カルボキシル基の保護基が側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となる重合体を含む。このカルボキシル基の保護基は、

【0016】

【化4】



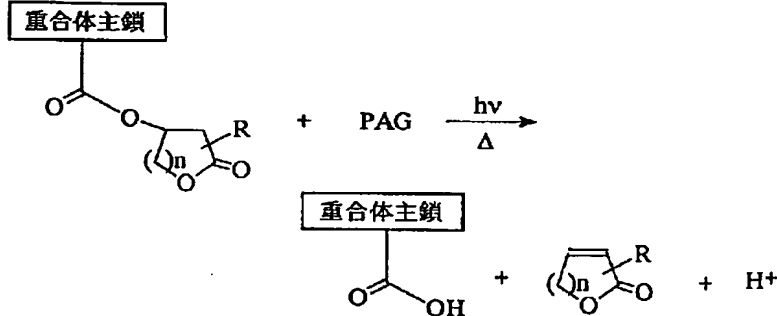
... (4)

【0017】で表される。ここで、Rは水素もしくは1価の炭化水素基であり、nは1~4の整数であり、Rの結合位置はエステル結合している3位の位置を除く位置である。なお、Rは、好ましくはアルキル基、アルコキシル基、またはアルコキシカルボニル基である。レジスト材料として用いる場合には、光を吸収すると分解し

5

てカルボキシル基の保護基の脱離を惹起する酸を発生させる光酸発生剤を上記の重合体と組み合わせる。以下に、このレジスト組成物における化学増幅のメカニズムを説明する。

【0018】レジスト組成物中の光酸発生剤(PAG)は、レジスト膜の形成後の露光によって酸を発生する。



・・・(5)

ここで、R及びnは、一般式(4)の場合と同じである。

【0020】本実施の形態におけるレジスト組成物の基材樹脂である酸感応性重合体は、そのモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を含んでいる。官能基の脱離によってプロトン酸が再生され、高感度化を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成するため、レジスト膜の露光部は塩基性溶液に可溶となり、塩基性水溶液で現像することができる。得られるレジストパターンは、露光部が溶解除去されるポジティブパターンである。なお、本実施の形態では、重合体において生じる極性の変化を利用してパターン形成を行っているの

で、膨潤のないパターンが得られる。

【0021】また、本実施の形態のレジスト組成物の基材樹脂として用いられる酸感応性重合体が共重合体の形態をとるようにしてもよい。この場合、第1のモノマー単位のエステル部分に酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基を有していることに加えて、第2のモノマー単位においても同様な官能基を有することが好ましい。このような場合には、共重合体の両方の官能基が酸触媒反応によって脱離し得るので、片方のモノマー単位の官能基のみが脱離して溶解性の変化を与えるように構成された共重合体よりも一段と高い感度及び解像性を得ることができる。

【0022】本実施の形態によるレジスト組成物において、その基材樹脂として用いられる酸感応性重合体は、化学増幅作用を有するという条件を満たす限りにおいて、特に限定されるものではない。ただし、ノボラックレジスト並みのドライエッチング耐性を得ることを考慮に入れた場合、アクリレート系重合体、メタアクリレート系重合体、ビニルフェノール系重合体、N-置換マレ

ミド系重合体、スチレン系重合体等の使用が推奨され

る。特に、アクリレート系及びメタアクリレート系重合

体は、露光光として深紫外線を使用する場合に深紫外領

域における光の吸収が小さい点において重要である。換

言すると、深紫外線が露光光とする場合には、一般的に、深紫外線における光吸収の大きな芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

【0023】ArFエキシマレーザのような極短波長領域の露光光を用いる場合には、ドライエッチング耐性ととも当該露光光の波長(193nm)における透明性が必要となる。このため、吸収の強い芳香族環を含まず、その代わりに、ドライエッチング耐性の高い多環性の脂環式炭化水素部分、例えばアダマンチル基やノルボルニル基を含むエステル基を有する重合体を用いることが好ましい。特に、アクリレート系及びメタアクリレート系重合体の使用が推奨される。

【0024】さらに、(メタ)アクリレート系重合体及びその他の酸感応性重合体の分子量(重量平均分子量M_w)は、広い範囲で変更可能である。この重合体の好ましい分子量は、2,000~1,000,000であり、より好ましい分子量は3,000~50,000である。

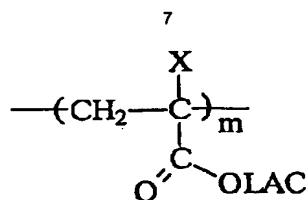
【0025】本発明の実施の形態における好ましい酸感応性重合体は、具体的には、次のような一般式で表される重合体を包含する。なお、一般式中のmは、上述の重量平均分子量を得るのに必要なモノマー単位(繰り返し単位)の数であり、LACは、一般式(4)で表されるラクトン部分であり、Xは、特に断りのある場合を除いて、任意の置換基、例えば、水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素、臭素等、低級アルキル基、例えばメチル基等、シアノ基、その他の基である。

【0026】(1) (メタ)アクリレート系重合体

【0027】

【化6】

50

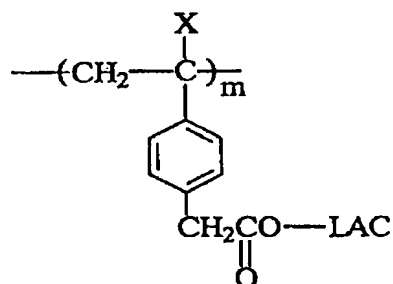


・・・ (6)

【0028】 (2) スチレン系重合体

【0029】

【化7】

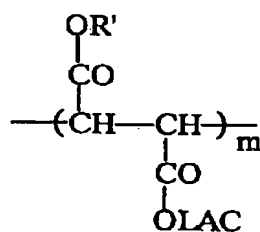


・・・ (7)

【0030】 (3) フマル酸系重合体

【0031】

【化8】



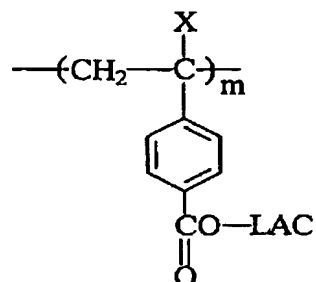
・・・ (8)

【0032】 上式において、R' は、LACを表すかもししくはアルキル基、例えばメチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等、アリール基、例えばフェニル基、ベンジル基等、その他の基を表す。

【0033】 (4) ビニル安息香酸系重合体

【0034】

【化9】



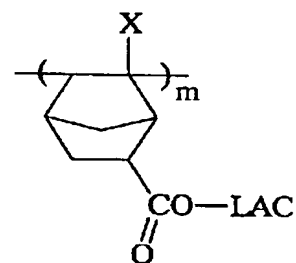
・・・ (9)

【0035】 (5) ノルボルネンカルボン酸系重合体

【0036】

8

【化10】

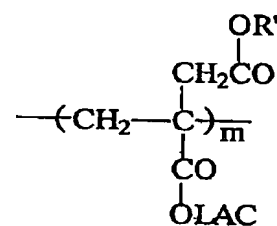


10 ・・・ (10)

【0037】 (6) イタコン酸系重合体

【0038】

【化11】



20

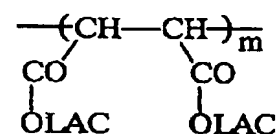
・・・ (11)

上式において、R' は、一般式 (8) の場合と同じである。

【0039】 (7) マレイン酸系重合体

【0040】

【化12】



30

・・・ (12)

上式において、R' は、一般式 (8) の場合と同じである。

【0041】 なお、これらの重合体は、その他の適当なモノマー単位と組み合わせられて、任意の共重合体 (例えば二成分共重合体、三成分共重合体等) を構成してもよい。

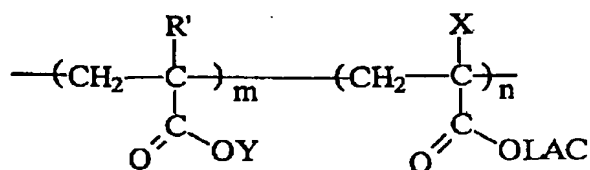
【0042】 次に、(メタ) アクリレート系重合体を主体とする酸感応性重合体を例に、本発明の実施の一形態を説明する。

【0043】 (メタ) アクリレート系重合体を主体とする酸感応性重合体の一般式は、

【0044】

【化13】

9



・・・ (13)

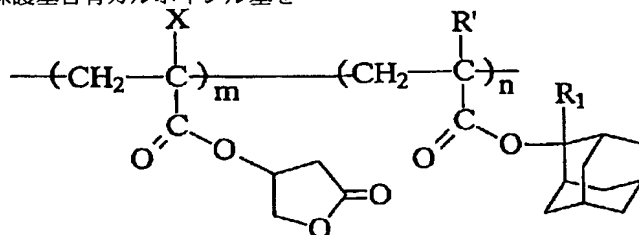
【0045】で表される。なお、(メタ)アクリレート系三成分共重合体もこれに準じて構成することができる。

【0046】上式において、R' は、水素もしくは任意の置換基、例えば、ハロゲン、アルキル基、メチロール基等を表し、Yは、任意の置換基、例えば、アルキル基、または多環性脂環式炭化水素基、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基等を表す。

【0047】m及びnは、各モノマー単位のモル比であり、m+n=1であり、X及びLACは、一般式(6)～(12)の場合と同じである。

【0048】これらの及びその他の(メタ)アクリレート系重合体は、共重合体の形態にあるものも含めて、高分子化学において一般的に用いられている重合法を使用して調製することができる。例えば、(メタ)アクリレート系重合体は、所定のモノマー成分をフリーラジカル開始剤としての2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の存在下において加熱し、フリーラジカル重合させることによって調製することができる。また、(メタ)アクリレート系重合体以外の酸感応性重合体も、同様に周知の方法によって調製することができる。

【0049】また、本発明者らのさらなる知見によると、本発明のレジスト組成物に含まれる酸感応性重合体が共重合体の形態をとる場合、保護基含有カルボキシル基を有するモノマー単位の重合相手のモノマー単位が一般式(13)に示すように他の保護基含有カルボキシル基を有していることが好ましい。すなわち、酸感応性共重合体は、一般式(4)に示すラクトン部分を保護基として含有する保護基含有カルボキシル基を含む第1のモノマー単位に加えて、他の保護基含有カルボキシル基を



・・・ (16)

で表される。

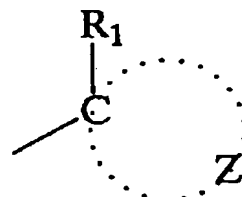
【0055】ここで、R'、X、m及びnは、一般式(13)の場合と同じであり、R₁は一般式(14)の場合と同じである。主鎖の炭素原子に結合した置換基

10

含む第2のモノマー単位を有していてもよく、かつそのような組み合わせが好ましい。ここで、他の保護基としては、光酸発生剤からの酸の作用により脱離可能であり、一般式

【0050】

【化14】

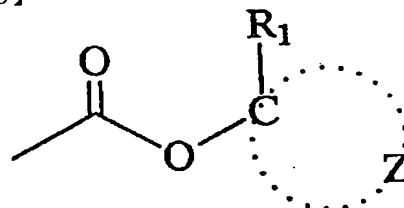


・・・ (14)

【0051】で表されるものが好ましい。ここで、R₁は、1～4個の炭素原子を含む直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基もしくはこのアルキル基の置換体を表し、Zは、R₁の結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を構成する原子団を表す。第2のモノマー単位に含まれる保護基含有カルボキシル基は、いろいろな形態で存在し得るが、好ましくは、一般式

【0052】

【化15】



・・・ (15)

により表される。

【0053】ここで、R₁及びZは、それぞれ、一般式(14)の場合と同じである。さらに詳しく述べると、第1及び第2のモノマー単位が保護基含有カルボキシル基を有する好ましい酸感応性共重合体は、一般式

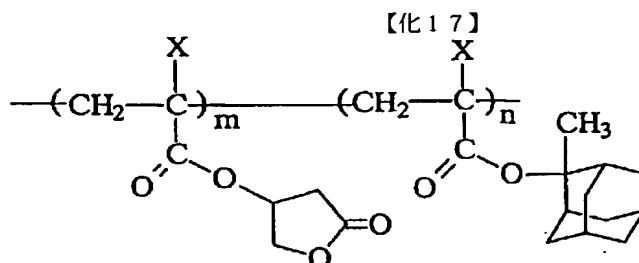
【0054】

【化16】

R'とXは、同一でもよく異なってもよい。R'とXは、好ましくは、水素原子もしくは低級アルキル基、例えばメチル基である。

【0056】本発明の実施の形態における、より好ましい酸感応性共重合体は、一般式

【0057】



・・・ (17)

【0058】によって表されるγ-ブチロラクトン-3-
 10 イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチル
 メタクリレート共重合体である。ここで、Xはメチル基
 あるいは水素であり、2つのXは同一でもよく異なっ
 てもよい。m及びnは、一般式(13)の場合と同じであ
 る。

【0059】このような共重合体、あるいは他の多環性
 脂環式エステルを含む共重合体を含むことにより、高い
 ドライエッチング耐性(RIE耐性)を得ることができ
 る。ここで、現在汎用されているノボラック系レジスト
 並みのRIE耐性を得ようとするならば、共重合体中の
 20 第2のモノマー単位である2-メチル-2-アダマンチル
 メタクリレートの含有量を50モル%程度にすること
 が好ましい。また、この共重合体は、極短波長の光に対
 する吸収の強い共役二重結合や芳香族環を含まない構造
 であるため、ArFエキシマレーザのような極短波長
 (193nm)の光に対する透明性が高い。

【0060】一般式(17)で示す共重合体を構成する
 第1のモノマー単位であるγ-ブチロラクトン-3-
 イルメタクリレートの含有率は、一般的に約20~70モ
 ル%が好ましい。第1のモノマー単位の含有率が20モ
 ル%を下回ると、パターニングが困難になり、70モ
 ル%を上回ると、樹脂自体が塩基性水溶液に溶解しやす
 30 くなってしまふ。なお、γ-ブチロラクトン-3-イルメ

タクリレートの含有率を30~60モル%とすることが
 より好ましい。

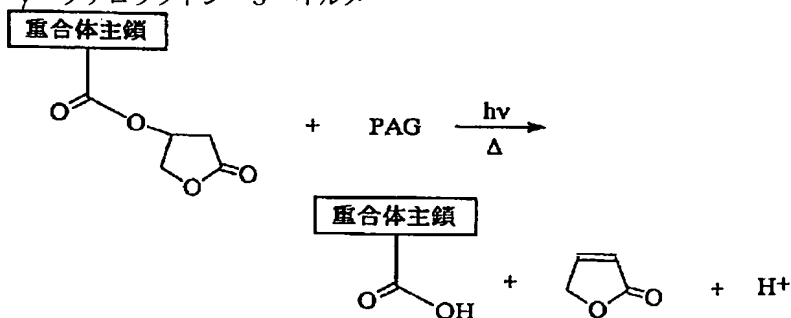
【0061】一般式(16)または(17)に示した共
 重合体における化学増幅のメカニズムは、基本的には反
 応式(15)を用いて説明した単独重合体における化学
 増幅のメカニズムに同じであり、これに第2のモノマー
 単位における類似の反応が付加される。次に、共重合体
 における化学増幅のメカニズムについて説明する。

【0062】アクリル酸又はメタクリル酸の重合体は深
 紫外領域で高い透明性を有することがよく知られてい
 る。例えば、一般式(17)によって表されるγ-ブチ
 ロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-
 アダマンチルメタクリレート共重合体の2種類のエス
 テル部は、190~250nmにおいて大きなモル吸光
 係数を示す発色団を含まない。このため、この共重合体
 に適量の光酸発生剤を組み合わせることで、深紫外
 線をういた露光にも適用可能な高感度なレジスト材料を
 得ることができる。

【0063】一般式(17)で示される共重合体に光酸
 発生剤を組み合わせたレジスト材料を用いると、露光さ
 れた部分では次のような反応が別々あるいは同時に進行
 30 する。

【0064】

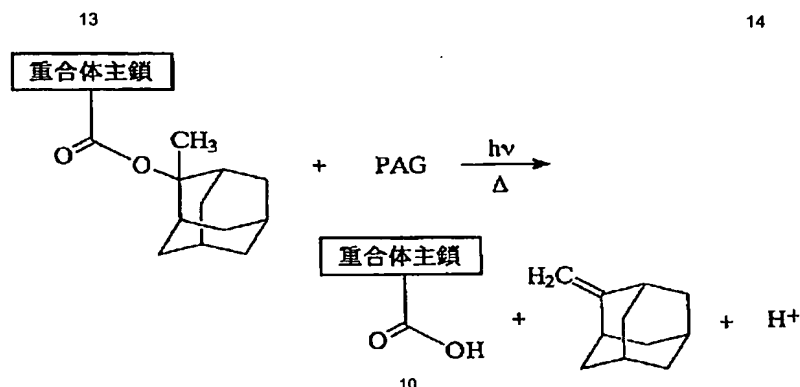
【化18】



・・・ (18)

【0065】

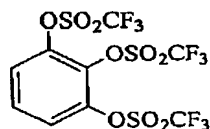
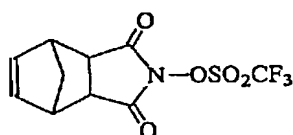
【化19】



・・・ (19)

【0066】一般式 (16) 及び (17) に示す共重合体の各々のモノマー単位のエステル部分には、酸触媒の存在下における加熱により容易に脱離可能な官能基が導入されている。この官能基の脱離によってプロトン酸が再生され、高感度化を達成することができる。また、官能基の脱離後にはカルボン酸が生成するため、レジスト膜の露光部は塩基性溶液に可溶となり、塩基性水溶液で現像することができる。得られるレジストパターンは、露光部が溶解除去されたポジティブパターンである。この場合、重合体において生じる極性の変化を利用してパターン形成を行っているので、膨潤のないパターンが得られる。

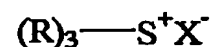
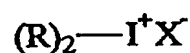
【0067】光酸発生剤は、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線等の放射線の照射によりプロトン酸を生じる。本発明の実施の形態において用いられる光酸発生剤として、例えば次のようなものを用いることができる。



【0068】 (1) オニウム塩類

【0069】

【化20】



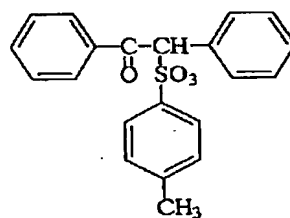
20 ・・・ (20)

【0070】ここで、Rは芳香族基、もしくは脂環式炭化水素基、またはこれらの置換体を表し、XはBF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆、CF₃SO₃、ClO₄等を表す。

【0071】 (2) スルホン酸エステル類

【0072】

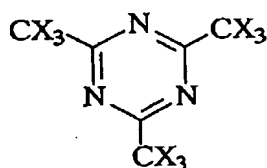
【化21】



etc.

・・・ (21)

【0073】 (3) ハロゲン化物類



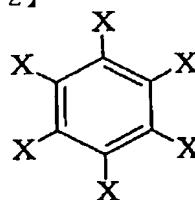
・・・ (22)

ここで、XはClまたはBr等を表す。

【0075】これらの光酸発生剤は、本実施の形態によ

40 【0074】

【化22】



るレジスト組成物中においていろいろな量で使うことができる。本発明者らの知見によれば、光酸発生剤の使用量は、好ましくは、重合体の全量を基準にして0.

50

1～50重量%である。この光酸発生剤の量が50重量%を上回ると、過度に光が吸収され、パターンニングを行うことが困難になる。光酸発生剤の使用量は、さらに好ましくは、重合体の全量を基準にして1～15重量%である。また、重合体と光酸発生剤とを組み合わせたレジスト材料を石英基板上に塗布し、厚さ1 μ mのレジスト膜を形成したとき、露光波長に対する吸光度が1.6以下になるように重合体及び光酸発生剤の構造ならびに光酸発生剤の使用量を選択することが望ましい。特に、極短波長の紫外光を用いる場合は、波長180～300nmの光に対する吸光度が1.6以下になるようにすることが好ましい。

【0076】本実施の形態によるレジスト組成物は、通常、酸感応性重合体及び光酸発生剤を適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で使用される。レジスト溶液の調製に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が推奨されるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、単独で使用してもよいが、必要に応じて2種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。これらの溶媒の使用量は、特に限定されないが、スピン塗布等により塗布するのに好適な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量とすることが好ましい。

【0077】本実施の形態によるレジスト溶液に、必要に応じて、上記したような溶媒（主溶媒）に補助溶媒を加えてもよい。溶質の溶解度及び塗布均一性が高い場合には、補助溶媒を加える必要はないが、溶解度の低い溶質を用いた場合や所望の塗布均一性を得られない場合に有効である。通常、補助溶媒は、主溶媒に対して1～30重量%添加するのが好ましく、10～20重量%添加するのがより好ましい。有用な補助溶媒は、例えば、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル等である。

【0078】上述のようにレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブレジストパターンを形成することができる。レジストパターンの形成は、通常、次のようにして行うことができる。

【0079】まず、被処理基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板であり、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミック基板等を挙げることができる。また、これらの基板の表面上には、必要に応じて、各種の薄膜、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜等が形成されていてもよく、また、各種の配線、回路等が作り込まれていてもよい。さらに、これら基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、常法に従って疎水化処理されていてもよい。適当な疎水化処理剤として

は、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）等を挙げることができる。

【0080】レジスト溶液を被処理基板上に塗布することにより、レジスト膜を形成することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布等の常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は、約0.1～200 μ mの範囲が推奨されるが、KrFまたはArFエキシマレーザ露光の場合は、0.1～1.5 μ mの範囲が推奨される。なお、形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途に応じて広く変更することができる。

【0081】基板上に塗布したレジスト膜は、露光する前に、約60～180℃の温度で約30～120秒間にわたって加熱処理（プリベーク）することが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスで常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えば、ホットプレート、赤外線加熱オープン、マイクロ波加熱オープン等を挙げることができる。

【0082】次いで、露光装置を用いてプリベーク後のレジスト膜を選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線、深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、その他である。露光条件は、その都度、適当に選択することが好ましい。特に、本実施の形態では、露光光として、エキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ及び波長193nmのArFレーザ）を使用することができる。なお、本明細書において、露光光は上述の露光装置で使用される放射線も含む。

【0083】次いで、露光後のレジスト膜を露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60～180℃、ベーク時間は約30～120秒である。なお、これらのベーク条件は、パターンサイズ、形状等によって適宜調節することが好ましい。

【0084】露光後ベークの後、レジスト膜を塩基性水溶液で現像する。この現像には、スピンドベロッパ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。現像液として使用することのできる塩基性水溶液は、例えば水酸化カリウム等に代表される周期律表のI, II族に属する金属の水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液である。より好ましい現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液である。また、現像効果の向上のため、界面活性剤等のような添加物を含有させてもよい。現像によって、レジスト膜の露光領域が溶解除去されて、未露光領域のみがレジストパターンとして基板上に残留する。

【0085】

【実施例】次いで、本発明を酸感応性重合体の合成及びレジスト組成物の調製ならびにレジストパターンの形成に関していくつかの具体的な実施例を挙げて説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0086】まず、 γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート¹の合成方法について説明する。

【0087】十分に乾燥させた200mlの3つ口フラスコに滴下ロート、塩化カルシウム管、窒素導入管を付け、系内を窒素置換する。テフロンコーティングされたスターラーバー、80mlの乾燥塩化メチレン、8.0g (78.4mmol)の3-ヒドロキシ γ -ブチロラクトン、9.84g (86.2mmol)の乾燥トリエチルアミン及び10mgのN,N-ジメチルアミノピリジンを添加し、窒素雰囲気下-30℃で攪拌した。予め滴下ロートに入れてあったメタクリル酸クロリド8.2g (78.4mmol)を、反応溶液の温度が-30℃以上にならないように注意して1時間かけて滴下した。

【0088】その後、-30℃で1時間攪拌し、室温で1時間攪拌した。反応溶液を300mlの分液ロートに移し、100mlの水、次いで飽和食塩水で洗浄した。水層に含まれる目的物を塩化メチレンで3回抽出し、有機層に加えた。集めた有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、乾燥後の有機層を濾紙で濾過し、濾液の溶媒を減圧下留去した。得られた褐色のオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製したところ、淡黄色の γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート¹が得られた。

【0089】収量は、7.34g (55%)であった。得られた生成物のプロトンNMRによる分析結果は次のとおりである。なお、カッコ内のsは一重項、dは二重項である。

【0090】¹H NMR (CDCl₃, δ , J in Hertz): 1.95 (3H, s), 2.67 (1H, d, J=19), 2.90 (1H, dd, J=19, 7), 4.19 (1H, d, J=11), 4.55 (1H, dd, J=11, 4.5), 5.50 (1H, dd, J=6.5, 7.5), 5.67 (1H, s), 6.15 (1H, s)。

【0091】次に、 γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレートと2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体の合成方法について説明する。

【0092】100mlのナスフラスコに5.0g (29.4mmol)の γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレートと5.55g (24.05mmol)の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、テフロンコーティングされたスターラーバー、17.8mlのジオキサン、1.31g (8mmol)のAIBNを入れ、窒素雰囲気下70℃で8時間攪拌した。反応溶液をテトラヒドロフラン (THF) で薄め、少量のヒドロキノ

を含んだ1リットルのメタノールに滴下して沈澱させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45℃の条件で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈澱〜乾燥作業を2度繰り返して、白色の樹脂粉末を得た。プロトンNMRによる分析から、共重合比はラクトン：アダマンチル=46：54と判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は96%、波長193nmでは64% (膜厚1 μ m、石英基板上)であった。

【0093】収量は、9.07g (86%)であった。重量平均分子量は29300 (標準ポリスチレン換算)、分散度は2.56であった。赤外線吸光分析 (IR分析) 結果は、次のとおりであった。

IR (KRS-5, cm⁻¹): 2914, 1793, 1724, 1250, 1147, 1101

【0094】次に、KrFエキシマレーザを用いたレジストパターンの形成方法について説明する。

【0095】上述の方法で合成した γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解して15重量%溶液とした。なお、この溶液には補助溶媒として8重量%の γ -ブチロラクトンも含ませた。得られた溶液に2重量%のトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させ、レジスト溶液を得た。このレジスト溶液を0.2 μ mのテフロンメンブランフィルタで濾過した後、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で処理 (HMDS処理) をしたシリコン基板上にスピコートし、130℃で60秒間のプリベークを行って0.7 μ m厚のレジスト皮膜を形成した。これをKrFエキシマレーザステッパ (NA=0.45) で露光した後、110℃で60秒間ベークし、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量25.0mJ/cm²で幅0.25 μ mのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0096】次に、ArFエキシマレーザを用いたレジストパターンの形成方法について説明する。

【0097】KrFレーザを用いたレジストパターンの形成方法の場合と同様の方法で合成したレジスト溶液をHMDS処理を施したシリコン基板上に塗布し、0.5 μ m厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザ露光機 (NA=0.55) で露光した後、110℃で60秒間のベークを行い、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量13.2mJ/cm²で幅0.18 μ mのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0098】次に、他の光酸発生剤を用いた場合のレジストパターンの形成方法について説明する。

【0099】 γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体を15重量%のPGMEA溶液とし、樹脂に対し

10

20

30

40

50

てジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを2重量%加えてレジスト溶液とした。これをHMDS処理を施したシリコン基板上にスピコートし、120℃で60秒間のプリベークを行い、0.5μm厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザ露光装置で露光した後、110℃で60秒間のベークを行い、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量11.2mJ/cm²で幅0.18μmのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0100】次に、上記実施例の2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートの代わりに、ノルボルニルメタクリレートを用いた場合について説明する。まず、γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレートとノルボルニルメタクリレートとの共重合体の合成方法について説明する。

【0101】100mlのナスフラスコに5.0g(29.4mmol)のγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレートと5.76g(29.4mmol)のノルボルニルメタクリレート、テフロンコーティングされたスターラーバー、19.6mlのジオキサン、1.44g(8.8mmol)のAIBNを入れ、窒素雰囲気下70℃で8時間攪拌した。反応溶液をTHFで薄め、少量のヒドロキノンを含んだ1リットルのメタノールに滴下して沈澱させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1mmHg、45℃の条件で16時間乾燥させた。得られた白色の粉末を再びTHFに溶解させ、上記の沈澱～乾燥作業を2度繰り返し、白色の樹脂粉末を得た。プロトンNMRにより共重合比はラクトン：ノルボルニル=49：51と判明した。この共重合体の波長248nmにおける透過率は96%、波長193nmでは67%（膜厚1μm、石英基板上）であった。

【0102】収量は、8.61g(80%)であった。また、重量平均分子量は17600（標準ポリスチレン

換算）、分散度は1.76であった。IR分析の結果は次のとおりであった。

IR(KRS-5, cm⁻¹): 2961, 1792, 1726, 1250, 1147, 1101

【0103】上述の方法で合成したγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/ノルボルニルメタクリレート共重合体を15重量%のPGMEA溶液とし、樹脂に対してトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを2重量%加えてレジスト溶液とした（補助溶媒として6重量%のγ-ブチロラクトンも含む）。これをHMDS処理を施したシリコン基板上にスピコートし、120℃で60秒間のプリベークを行い、0.5μm厚のレジスト皮膜を形成した。これをArFエキシマレーザ露光装置で露光した後、110℃で60秒間のベークを行い、2.38%のTMAH現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量12.2mJ/cm²で幅0.18μmのラインアンドスペースパターンを解像できた。

【0104】次に、ドライエッチング耐性について説明する。上述のγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート共重合体を含むラクトン/アダマンチル系レジスト溶液、及びγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート/ノルボルニルメタクリレート共重合体を含むラクトン/ノルボルニル系レジスト溶液をシリコン基板上に塗布し、1μm厚のレジスト膜を形成した。比較のため、市販のノボラックレジストである長瀬ポジティブレジストNPR-820（長瀬産業製）及びポリメチルメタクリレート（PMMA）の皮膜を形成した。平行平板型RIE装置でマイクロ波電力200W、圧力0.02Torr、CF₄ガス流量100sccmの条件下で5分間エッチングし、レジスト膜の減膜量を測定した。測定結果を下表に示す。

【0105】

【表1】

レ ジ ス ト	エッチングレート (nm/min)
NPR-820	53.0
PMMA	80.5
ラクトン/アダマンチル系	60.9
ラクトン/ノルボルニル系	69.0

【0106】上表に示した結果から、本実施例によるレジスト膜のエッチング耐性は、ノボラックレジストであるNPR-820に近く、とりわけラクトン/アダマンチル系レジスト膜では、NPR-820と同等程度の耐性を示した。また、いずれのレジスト膜もPMMAより優れていることが確認できた。

【0107】以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種

々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0108】

【発明の効果】本発明によると、実用可能な感度で膨潤の少ない微細なポジティブレジストパターンを形成可能なレジスト組成物が得られる。

【0109】また、このレジスト組成物は、深紫外域において高い透明性を有するため、KrF及びArFエキ

シマレーザのような極短波長の露光光にも適用可能である。